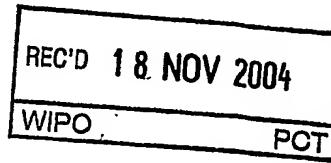


26.10.2004

## 日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月27日

出願番号  
Application Number: 特願2003-366601

[ST. 10/C]: [JP 2003-366601]

出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031242  
【提出日】 平成15年10月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08J 9/26  
【発明者】  
  【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
  【氏名】 稲垣 大助  
【発明者】  
  【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成ケミカルズ株式会社内  
  【氏名】 近藤 孝彦  
【特許出願人】  
  【識別番号】 303046314  
  【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
  【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 228095  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

140℃での引張最大応力が0.1～0.3MPaで、140℃での緩和率（200%伸長時の応力／最大応力）が50～80%、140℃での破断伸度が500～10000%のポリエチレンからなる微多孔膜。

## 【請求項2】

ヒューズ温度が120～140℃、破膜温度が150℃以上で、140℃突き刺し強度と、25℃突き刺し強度の比が0.01～0.20であることを特徴とする請求項1記載の微多孔膜。

## 【請求項3】

粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）が200万以上、DSC（示差走査熱量分析）より求められる第一融解ピークの信号高さが3.0mW/mg以上であり、かつ平均粒径が1～150μmであるポリエチレンを必須成分とし、ヒューズ温度が120～140℃、破膜温度が150℃以上で、140℃突き刺し強度と、25℃突き刺し強度の比が0.01～0.20であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

## 【請求項4】

MDまたはTDいずれかの引張伸度が10～90%であることを特徴とする請求項1から3記載のポリエチレン微多孔膜。

## 【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエチレン微多孔膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、コンデンサー等の電気化学反応装置に用いられるセパレータに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン微多孔膜は精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等に使用されている。これらの用途のうち、電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータとして使用する場合、ポリエチレン微多孔膜は電池内部の異物などによる内部短絡防止や、電池捲回時に流れ方向へセパレータが伸びないためにも、高突刺強度、高引張弾性率が要求されている。

更に、近年の高容量の電池用セパレータにおいては、一般的物性を有することに加えて、電池の安全性を確保する「ヒューズ効果」と「耐熱性」が求められている。ヒューズ効果は、電池内部が過充電状態などで過熱したときにセパレータが溶融して電極を覆う皮膜を形成して電池を遮断することにより、電池の安全性を確保するしくみであり、ポリエチレン微多孔膜の場合には、ヒューズ温度、すなわちヒューズ効果が発現する温度は概ね140℃前後であることが知られているが、電池内部の暴走反応などをできるだけ早く止める観点から、ヒューズ温度は低いほど良いとされている。

【0003】

更にセパレータの機能として、溶融後も形状を維持し、電極間の絶縁を保持する必要がある。これが耐熱性であり、破膜特性と熱収縮特性にわけて考えることができる。たとえば150℃での電池安全性を保証する必要から、米国規格UL1642の「Standard for Lithium Batteries」には、150℃オープンで10分保存する電池安全評価基準が設けられている。この安全基準を達成するには、セパレータはヒューズで無孔化したのち150℃以上で破膜せず、かつ熱収縮をできるだけ少なくすることによって形状を維持させることができ。破膜や熱収縮、特に電池捲回体の幅方向の熱収縮により、電池内部に電極間が接触するショート部分が生じると、電池は不安全になってしまうため、こうした耐熱性に優れたセパレータが強く望まれている。

【0004】

耐破膜性と低熱収縮性の両立は重要であり、両方が満たされてセパレータの耐熱性が高いといえる。しかしながら、高強度と低熱収縮性、高耐破膜性と低熱収縮性は相反する性能である。

例えば、高強度という観点では、高度な分子配向状態を作り出すためにポリエチレンの分子量を高くしたり、配向させるための延伸倍率を高くする技術が一般的に知られている。しかし、単なるこののような高度な分子配向は、溶融状態になると高い収縮応力を発生させる原因となり、結果的に耐熱性を低くすることになる。

さらに、高強度を維持しつつ耐熱性を向上させようという試みもいくつか知られている。

【0005】

例えば特許文献1では、ポリオレフィンと架橋可能な重合体とを押出し成形したのちに架橋処理することにより、高い耐破膜性を有する微多孔膜を提示しているが、逆に高温下での緩和が遅く、強い収縮応力が残るため不適切であった。また、長時間の熱架橋処理工程を含むため生産性に問題があった。また特許文献2では、分子量分布がシャープになるようなポリオレフィンを用いることで、高強度化を実現してはいるが、超高分子量成分及び低分子量成分が少なくなるため、低ヒューズと高ショート性能とを兼ね備えることは困難であった。

【特許文献1】特開2001-181435号公報

【特許文献2】登録特許第3351940号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、適度な引張り応力および緩和率を有するポリエチレンからなる微多孔膜を用いることで、上記問題点を解決し、耐破膜性と高温での低熱収縮性を兼ね備えたセパレータを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特徴的な溶融挙動を有する原料組成物からなる微多孔膜が高破膜性と低収縮性を有することを見出した。

すなわち本発明は以下の通りである。

(1) 140℃での引張最大応力が0.1～0.3 MPaで、140℃での緩和率(200%伸長時の応力/最大応力)が50～80%、140℃での破断伸度が500～10000%のポリエチレンからなる微多孔膜。

(2) ヒューズ温度が120～140℃、破膜温度が150℃以上で、140℃突き刺し強度と、25℃突き刺し強度の比が0.01～0.20であることを特徴とする前記(1)記載の微多孔膜。

(3) 粘度平均分子量( $M_v$ )が200万以上、DSC(示差走査熱量分析)より求められる第一融解ピークの信号高さが3.0mW/mg以上であり、かつ平均粒径が1～150μmであるポリエチレンを必須成分とし、ヒューズ温度が120～140℃、破膜温度が150℃以上で、140℃突き刺し強度と、25℃突き刺し強度の比が0.01～0.20であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

(4) MDまたはTDいずれかの引張伸度が10～90%であることを特徴とする前記(1)から(3)記載のポリエチレン微多孔膜。

(5) 前記(1)～(4)のいずれかに記載の微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、適度な溶融引張り応力および緩和率を有するポリエチレン組成物からなる微多孔膜を用いることで、高破膜性と高温での低熱収縮性を兼ね備えたセパレータを提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

本発明を下記の実施例により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

本発明の微多孔膜のポリエチレンは140℃での引張最大応力が0.1～0.3 MPaで、緩和率(200%伸長時の応力/最大応力)が50～80%、破断伸度が500～10000%のポリエチレン組成物からなる。

このような特性が微多孔膜の耐熱性と深く関係するのは、溶融時の電極等へのしみ込みを防止するための強さ(最大応力)と、配向された微多孔膜の溶融時の熱収縮力をできるだけ速く緩和するための性質(緩和率)と破膜しないための粘り強さ(破断伸度)のバランスが重要だからである。

## 【0010】

140℃での引張最大応力は、溶融時の耐応力の観点から0.1 MPa以上であり、溶融時の収縮応力緩和の観点から0.3 MPa以下である。0.1 MPa未満では強度及び粘度不足であるため耐破膜性が不充分であり、0.3 MPaより大きいと自らの収縮応力により破膜しやすい。

140℃での引張時の緩和率(200%伸長時の応力/最大応力)は50%以上80%以下である。50%より小さいと緩和後の応力が小さすぎて強度不足となる為破膜に至りやすく、80%より大きいと溶融時の収縮残存応力が強いため、自らの収縮応力により破膜しやすい。140℃での引張時の破断伸度は、耐破膜性の観点から500%以上、溶融

時の耐応力の観点から10000%以下である。500%より小さいと粘り強さに不足がある。

#### 【0011】

このような特性を有するポリエチレンは、第一に特定の分子量成分を有する組成物をあげることができる。これは例えば超高分子量ポリエチレンと中・低分子量とのブレンドでもなし得るし、多段重合によって得られたポリエチレンを用いても良い。

ブレンドする場合は例えば、1000万以上の成分が0.1～1.0重量%、好ましくは0.12から0.5%であり、かつ10万以下の成分が40～80%であるように調整された組成である。1000万以上の成分を含ませるポリエチレンの粘度平均分子量( $M_v$ )は100万～1000万が好ましく、より好ましくは100万～600万、更に好ましくは200万～400万である。100万より小さいと1000万以上の成分が少なく耐破膜性不足となり、1000万を超えると押出し工程での充分な混練が困難となる。

#### 【0012】

更に、上記超高分子量ポリエチレンは、DSC(示差走査熱量分析)により求められる第1融解ピークの信号高さが3.0mW/mg以上であり、かつ平均粒径が1～150μmの範囲であることがより好ましい。

ここで、第1融解ピークの信号高さは、第1融解開始温度から(オンセット温度)から-20℃の地点と第1融解終了温度(オフセット温度)から+20℃の地点との接線と、第1融解ピーク地点(D)を通る垂線との交点(C)としたときに、このC点と第1融解ピーク地点(D)との信号差のことである。

#### 【0013】

信号高さの範囲は特に限定しないが、3.0mW/mg以上5.0mW/mg以下が好ましく、平均粒径の範囲は1～100μmが特に好ましい。粒径が1μm未満のような微粉では粉末同士の凝集が激しく、ポリマーフィーダー内や導管などへ凝集体がブリッジし、支障をきたすし、150μmより大きいと超高分子量成分の未溶融成分が製品中へ残りやすい。上記範囲にある超高分子量ポリエチレンは同じ混練条件では可塑剤などに融解しやすいことがDSC(示差走査熱量分析)などにより確認ができるため、同一混練条件では、超高分子量成分の未溶融ゲル分が製品中に残りにくく、品質トラブルを軽減できる。

#### 【0014】

同様の効果を得るために、一般に混練時間を延ばしたり、混練温度を上げたり、オートクレープなどで予備加熱混合することなどで得られるが、生産性が落ちたり樹脂の劣化が起こるため好ましくない。更に、このような融解挙動を示す粒径の細かい超高分子量ポリエチレンを用いた微多孔膜は、明確な解析は行われていないが、破膜温度が高く室温での強度も強い。これは、超高分子量成分が均一に混練、分散し、中・低分子量成分である他のポリエチレンとの絡み合いが効果的に行われるためと考えられる。また、微視的な超高分子量成分の未溶融分が少ないため、室温での引張り試験等においては未溶融ゲル付近からの界面破壊やクラックの生成が起きにくく、強度を高めているとも考えられる。

#### 【0015】

このような条件を満たす超高分子量ポリエチレンとしては、例えば、粒子が葡萄房状をしたものなどが挙げられる。ここでいう葡萄房状とは、粒子全体の形状が多数の凹凸部を有した球状であって、葡萄房形状に類似した物を示しており、顕微鏡などで50倍～100倍に拡大することで判別しえる物である。粒径や拡大倍率によっては金平糖状の形態等も含まれる。理由は定かではないが、上記のような形状を有すると、融解挙動がシャープになる傾向にある。

第二は特定の分子構造を有するポリエチレンを含む組成物である。それは長鎖分岐構造を有するポリエチレンを含む組成物である。

このような長鎖分岐構造を有するポリエチレンは分子間の絡み合いが多いために、高温下での溶融時には超高分子量ポリエチレンと類似する耐破膜性を発現しやすい。

#### 【0016】

長鎖分岐ポリエチレンの組成物にしめる割合は、この適度な絡み合い効果の観点から1

0～50%である。このようなポリエチレンは一般に開示されているようなクロム化合物担持触媒により重合することで得られることが知られている。本発明の組成物全体の分子量は、粘度平均分子量で25万以上70万以下が好ましく、さらに好ましくは30万以上～60万以下である。

ポリエチレン中には性能を損ねない範囲で、他のポリオレフィンを混合することもできる。他のポリオレフィンは特に限定されないが、例えばポリプロピレン、ポリメチルペントン、ポリブテン、エチレン/プロピレンコポリマーといったα-ポリオレフィンや、分子量が1000～4000程度のワックス成分等を挙げることができる。

このような特性を有する組成はコンピューターによるレオロジーシミュレーションにより設計することも可能である。たとえば、レオロジーシュミレータPASTA（財団法人科学技術戦略推進機構提供）を使用すると、本発明の溶融引張挙動を原料組成の分子量や分岐度などから考察することができる。

#### 【0017】

本発明の微多孔膜としての性能は次のとおりである。

ヒューズ温度は電池の使用温度と安全性の観点から120～140℃であることが好ましく、破膜温度は電池の安全性の観点から150℃以上であることが好ましい。ヒューズ温度が120℃を下回るとあまりに低く、電池乾燥工程などで閉塞してしまうため好ましくない。140℃突き刺し強度と25℃突き刺し強度の比は、通常の温度では取り扱い性の観点からできるだけ高強度で、溶融時には収縮応力ができるだけ緩和しているという観点から0.01～0.20であることが好ましい。通常の突刺強度は、電池捲回時の耐破断性や、電極間の短絡による電池不良の観点から、好ましくは3～10Nである。さらに、本発明の微多孔膜は、MDまたはTDいずれかの常温での引張伸度は10～90%であることが好ましい。これは、電池釘刺試験のような外部から電池を破壊する試験において、破壊時に電池を構成する電極等と一体になって効率よくセパレータの破断を起こし、電池の安全性を確保する観点からで、好ましくは50～90%である。

#### 【0018】

本発明の微多孔膜は、例えば、以下の(a)～(d)の工程を含む製造方法により得られる。

- (a) ポリオレフィン及び可塑剤からなる混合物を溶融混練し、熱溶液とする。
- (b) 热溶液を押出し、ゲル状シートに成型して冷却固化させる。
- (c) 得られたゲル状シートを延伸する。
- (d) 延伸後、可塑剤を抽出する。

本発明で使用されるポリエチレンとは、エチレンのホモ重合体、またはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントン、1-ヘキセンおよび1-オクテンの共重合体であって、上記重合体の混合物でもかまわない。多孔膜の性能の観点から、ポリエチレンおよびその共重合体が好ましい。

#### 【0019】

ここでいう可塑剤とは、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成しうる有機化合物の事であり、具体的にはデカリニン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。このうちパラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。可塑剤の割合は特に限定されないが、得られる膜の気孔率の観点から20重量%以上が好ましく、粘度の観点から90重量%以下が好ましい。より好ましくは50重量%から70重量%である。

#### 【0020】

この発明で使用される抽出溶媒としては、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、且つ可塑剤に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが望ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン等ハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや2-ブタノン等のケトン類が挙げられる

。この中から選択し、単独若しくは混合して用いられる。

【0021】

上記ポリオレフィンと可塑剤を混練し、熱溶液として押出し冷却後ゲル状シートとする工程は、例えば押出機に樹脂組成物と可塑剤を供給し、200℃程度で溶融混練したあと、通常のハンガーコートダイから結晶化温度以下に温調された冷却ロール上へキャストすることによって連続的にシート化することができる。

ここでいう熱溶液の温度は150～300℃の範囲であることが好ましい。ゲル状シートの厚さは、延伸倍率や最終段階での微多孔膜の厚さにもよるが、0.1～3mmが好ましい。熱溶液を押出して冷却する温度としては、10～130℃が好ましい。

【0022】

延伸工程は可塑剤を抽出する前に少なくとも1回行う。延伸はテンター法による同時二軸延伸が好ましい。延伸温度は常温からポリオレフィンの融点、好ましくは80～150℃、さらに好ましくは100～140℃である。セパレータとして十分な強度を確保する観点から、延伸倍率は面積倍率で4～400倍が好ましく、より好ましくは10～200倍、通常の引張伸度の範囲を10～90%に確保し、かつ膜幅方向の平滑性を出すためにも30～100倍がより好ましい。延伸倍率が4倍以下ではセパレータとしての強度が不充分であり、400倍以上では延伸が困難であるだけでなく、得られた微多孔膜の気孔率が低いなどの弊害が生じやすい。

【0023】

次に(d)の抽出工程では、前記の抽出溶媒に、(c)で得られた延伸膜を浸漬することにより可塑剤を抽出し、その後充分に乾燥させる。

必要に応じて、熱固定工程を加えることも可能である。この熱固定工程では、可塑剤抽出後の膜を一軸延伸機や同時二軸延伸機を使用して、MD或いはTD方向に延伸後、膜を縮小させることにより、収縮応力の緩和を行う。以上的方法で得られたポリエチレン微多孔膜は、必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸或いは塗布、表面グラフト等の表面処理を施すことができる。

【0024】

本発明における微多孔膜の膜厚は好ましくは1～500μm、より好ましくは5～200μm、さらに好ましくは10～50μmである。前記膜厚が1μmより小さいと膜の機械強度が必ずしも十分でなく、500μmより大きいと電池の小型軽量化に支障が生じる場合がある。気孔率は、好ましくは20～80%、より好ましくは35～50%である。気孔率が20%より小さいと透過性が必ずしも十分でなく、80%より大きいと十分な機械強度が得られない場合がある。

【0025】

以下、実施例及び比較例によって発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限しない。本発明で用いた各種物性は、以下の試験方法に基づいて測定した。

(1) 粘度平均分子量

ポリエチレン粘度平均分子量は、溶剤(デカリニン)を用い、測定温度135℃で測定し、粘度 $[\eta]$ から次式により算出した。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67} \quad (\text{Chiangの式})$$

【0026】

(2) DSC測定(示差走査熱量分析)

測定には島津製作所社製DS C60を用いた。

試料6～7mgをアルミパン(セイコーワンスツルメンツ(株)社、SSC000E032およびSSC000E030)へ投入し、窒素気流下、10℃/min.の昇温速度で室温から200℃まで測定した。融解開始温度(オンセット温度)から-20℃、および融解終了温度(オフセット温度)から+20℃時の接線と、融解ピーク值点(D)を通る垂線との交点(C)とする。このC点と融解ピーク值点(D)との信号差を第1融解ピークの信号高さとして読み取った。

【0027】

## (3) 平均粒径

試料を光学顕微鏡により50～100倍に拡大し、無作為に20個の粒子径を測り、平均をとった。粒子形状が楕円状にあっては、長辺と短辺の平均値とした。

## (4) 引張試験

引張試験機（島津製作所製オートグラフAG-A型）を用いて、以下の条件で測定した。

サンプル形状：サンプル長（TD）×サンプル幅=100mm×10mm。チャック間距離：50mm。引張り速度：200mm/min。サンプル破断時の伸度を求めた。

## 【0028】

## (5) 高温引張試験

引張試験機（島津製作所製オートグラフAGS-1kNG型）を用いて、以下の条件で測定した。試験温度：140℃。サンプル形状：サンプル長×サンプル幅=50mm×5mm。チャック間距離：10mm。引張速度：200mm/min。

測定された引張チャートより最大荷重、200%伸長時の荷重、破断伸度を読み取り、初期サンプルの断面積から各応力を算出した。

## 【0029】

## (6) GPC

Waters社製 ALC/GPC 150C型（商標）を用い、以下の条件で測定し、標準ポリスチレンを用いて較正曲線を作成した。これの各分子量成分に0.43（ポリエチレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター=17.7/41.3）を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得た。

カラム：東ソー製 GMH<sub>6</sub>-HT（商標）2本+GMH<sub>6</sub>-HTL（商標）2本

移動相：o-ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

流速：1.0ml/min

カラム温度：140℃

試料濃度：0.1wt%

\*Qファクターに関しては「高分子分析ハンドブック」（日本分析化学会高分子分析研究懇談会編）26ページに記載あり。

## 【0030】

## (7) ヒューズ・ショート温度(℃)

図1(A)にヒューズ温度の測定装置の概略図を示す。1は微多孔膜であり、2A及び2Bは厚さ10μmのニッケル箔、3A及び3Bはガラス板である。4は電気抵抗測定装置（安藤電気製LCRメーター「AG-4311」（商標））でありニッケル箔2A、2Bと接続されている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデータコレクターであり、電気抵抗装置4及び温度計6と接続されている。8はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

さらに詳細に説明すると、図1(B)に示すようにニッケル箔2A上に微多孔膜1を重ねて、縦方向に「テフロン」（商標）テープ（図の斜線部）でニッケル箔2Aに固定する。微多孔膜1には電解液として1mol/リットルのホウフ化リチウム溶液（溶媒：プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチルラクトン=1/1/2）が含浸されている。ニッケル箔2B上には図1(C)に示すように「テフロン」（商標）テープ（図の斜線部）を貼り合わせ、箔2Bの中央部分に15mm×10mmの窓の部分を残してマスキングしてある。

## 【0031】

ニッケル箔2Aとニッケル箔2Bを微多孔膜1をはさむような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のニッケル箔をはさみこむ。このとき、箔2Bの窓の部分と、多孔膜1が相対する位置に来るようになっている。

2枚のガラス板は市販のダブルクリップではさむことにより固定する。熱電対5は「テフロン」（商標）テープでガラス板に固定する。

このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は25℃から200

℃まで  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度にて昇温させ、電気抵抗値は  $1\text{ kHz}$  の交流にて測定する。ヒューズ温度とは微多孔膜の電気抵抗値が  $10^3\text{ }\Omega$  に達するときの温度と定義する。また、ヒューズの後、電気抵抗値が再び  $10^3\text{ }\Omega$  を下回るときの温度を破膜（ショート）温度とした。

### 【0032】

#### (8) 突刺強度比

常温突刺強度：カトーテック製「KES-G5ハンディー圧縮試験器」（商標）を用いて、針先端の曲率半径  $0.5\text{ mm}$ 、突刺速度  $2\text{ mm/sec}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下の条件で突刺試験を行い、最大突刺荷重（N）を測定した。

高温突刺強度：ポリエチレン微多孔膜を内径  $13\text{ mm}$ 、外径  $25\text{ mm}$  のステンレス製ワッシャ 2 枚で挟み込み、周囲 4 点をクリップで止めた後  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  のシリコンオイル（信越化学工業：KF-96-10CS）に浸漬し、60秒後に常温の場合と同様の手法で突き刺し強度を測定した。突き刺し強度比は下記の式で表した。

$$\text{突刺強度比} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}\text{突刺強度} / 25\text{ }^{\circ}\text{C}\text{突刺強度}$$

#### 【実施例】

### 【0033】

以下、本発明を詳細に説明するために実施例を示すが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

#### 【実施例 1】

粘度平均分子量が 100 万である UHMwPE を 12 重量部、粘度平均分子量が 30 万であり、クロム系触媒により重合された長鎖分岐構造をもつ HDPE（ポリエチレン鎖中の末端ビニル基濃度  $0.8$  個/ $1000\text{C}$ ）を 12 重量部、粘度平均分子量が 15 万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比  $0.6\text{ mol\%}$ ）を 6 重量部、及び流動パラフィン 70 重量部との混合物を小型混練機を用い、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 10 分間混練をした。その後これらの混練物を金属板に挟み込みシート状に急冷した。この急冷シート状樹脂をシート厚が  $1.0\text{ mm}$  になるまで熱プレスし、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度で縦横  $7 \times 7$  倍に二軸延伸した。続いて塩化メチレンを使用して脱溶媒処理を行い、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示した。微多孔膜の GPC 測定による分子量 100 万以上の成分は  $0.2\%$  であった。

更に、得られた微多孔膜を  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  下で熱収縮させた後、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  で熱プレスし、完全に配向を除去した厚さ  $0.5\text{ mm}$  の無孔シートを作成した。得られたシートの物性を表 1 に示した。

### 【0034】

#### 【実施例 2】

粘度平均分子量が 200 万である UHMwPE を 7.5 重量部、粘度平均分子量が 70 万である UHMwPE を 4.5 重量部、粘度平均分子量が 30 万である HDPE を 9 重量部、粘度平均分子量が 15 万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比  $0.6\text{ mol\%}$ ）を 9 重量部及び、流動パラフィン 70 重量部との混合物を用いた以外は実施例 1 と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜の GPC 測定による分子量 1000 万以上の成分は  $0.24\%$  であった。

### 【0035】

#### 【実施例 3】

粘度平均分子量が 300 万（平均粒径  $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 、DSC による信号高さが  $3.8\text{ mW/g}$ ）である UHMwPE を 7.5 重量部、粘度平均分子量が 15 万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比  $0.6\text{ mol\%}$ ）を 22.5 重量部及び、流動パラフィン 70 重量部との混合物を用いた以外は実施例 1 と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜の GPC 測定による分子量 1000 万以上の成分は  $0.3\%$  であった。

### 【0036】

#### 【実施例 4】

粘度平均分子量が270万（平均粒径115μm、DSCによる信号高さが3.7mW/mg）であるUHMwPEを7.5重量部、粘度平均分子量が15万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比0.6mol%）を22.5重量部及び、流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0.3%であった。

#### 【0037】

##### [実施例5]

粘度平均分子量が300万（平均粒径170μm、DSCによる信号高さが3.7mW/mg）であるUHMwPEを7.5重量部、粘度平均分子量が15万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比0.6mol%）を22.5重量部及び、流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0.3%であった。

#### 【0038】

##### [実施例6]

粘度平均分子量が300万（平均粒径120μm、DSCによる信号高さが2.8mW/mg）であるUHMwPEを7.5重量部、粘度平均分子量が15万である線状共重合高密度ポリエチレン（コモノマー：プレビレン。含有比0.6mol%）を22.5重量部及び、流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0.3%であった。

#### 【0039】

##### [実施例7]

粘度平均分子量が450万であるUHMwPEを3重量部、粘度平均分子量が7万であるHDPEを27重量部及び、流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0.15%であった。

#### 【0040】

##### [比較例1]

粘度平均分子量が30万であるHDPE30重量部と流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0%であった。

#### 【0041】

##### [比較例2]

粘度平均分子量が200万であるHDPE30重量部と流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は1.3%であった。

#### 【0042】

##### [比較例3]

粘度平均分子量が100万であるUHMwPE15重量部と粘度平均分子量が30万であるHDPE15重量部及び、流動パラフィン70重量部との混合物を用いた以外は実施例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0.4%であった。

#### 【0043】

##### [比較例4]

延伸倍率を5×5倍にした以外は比較例1と同様に作成し、微多孔膜および無孔シートを得た。微多孔膜のGPC測定による分子量1000万以上の成分は0%であった。

#### 【0044】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	7万	-	-	-	-	-	-	27	-	-	-
	15万	6	9	22.5	22.5	22.5	-	-	-	-	-
	30万	12	9	-	-	-	-	30	-	15	30
	70万	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	100万	12	-	-	-	-	-	-	-	15	-
	200万	-	7.5	-	-	-	-	-	30	-	-
	300万	-	-	7.5	7.5	7.5	-	-	-	-	-
	450万	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
	流動パラフィン	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	超高分子量PE の平均粒径(μm)	-	-	35	115	170	120	-	-	-	-
組成物の特性	信号高さ(mW/mE)	-	-	3.8	3.7	3.7	2.8	-	-	-	-
	引張最大応力(MPa)	0.28	0.25	0.23	0.24	0.25	0.29	0.14	0.08	0.40	0.24
	緩和率(%)	55	52	52	51	51	53	56	40	85	82
	破断伸度(%)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	450	>500	>500
	膜Mv(万)	46	51	48	47	48	46	46	28	180	47
	膜厚(μm)	19	20	20	20	18	18	17	16	23	22
	気孔率(%)	47	47	47	48	46	47	46	47	48	47
	突刺強度(g)	550	480	620	590	460	470	450	400	670	420
	140°C突刺強度(g)	55	67.2	18.6	17.7	18	14	5	1	167.5	76
	突刺し強度比	0.10	0.14	0.03	0.03	0.04	0.03	0.012	<0.01	0.25	0.18
膜物性	MD引張伸度(%)	80	60	80	75	70	80	70	70	80	85
	TD引張伸度(%)	110	150	150	160	130	140	140	110	100	110
	ヒューズ温度(℃)	130	135	132	131	131	132	131	137	145	137
	ショート温度(℃)	155	155	160	159	155	155	148	158	151	148

## 【0045】

表1からも明らかなように、適度な溶融引張り応力および緩和率を有するポリエチレンからなる微多孔膜は、良好なヒューズ、ショート特性および、高緩和性を有していることが分かる。また、特定の超高分子量ポリエチレンを使用することで、上記特性を保持しつ

つ高強度化がなされていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のセパレータは、電池、コンデンサー、燃料電池等の電気化学反応装置に好適に利用できる。

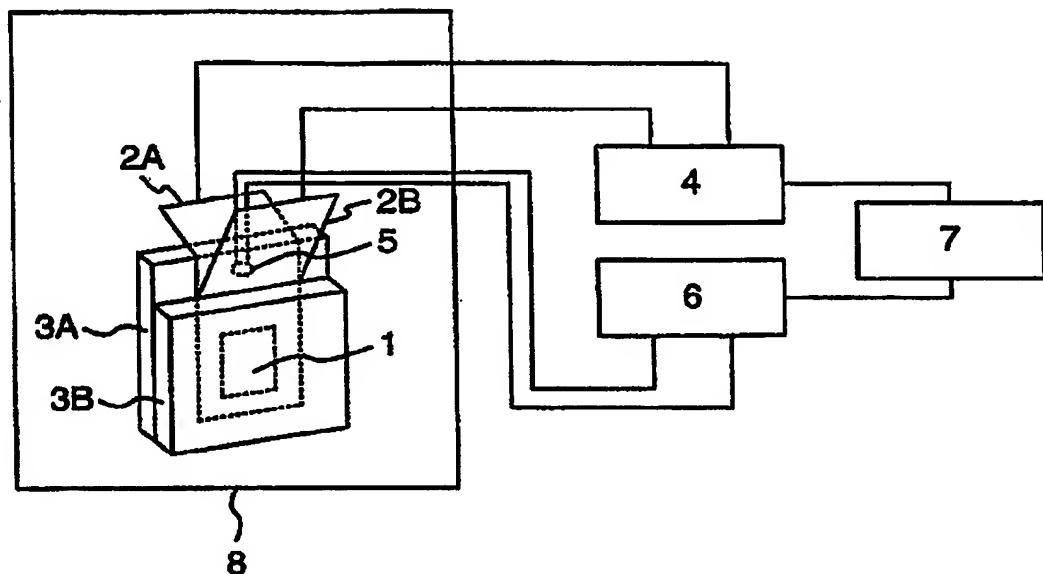
【図面の簡単な説明】

【0047】

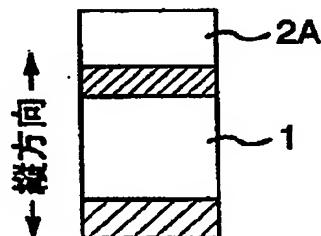
【図1】ヒューズ温度およびショート温度測定用セルの概略図である。

【書類名】図面  
【図 1】

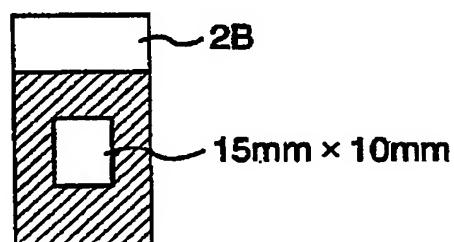
(A)



(B)



(C)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、適度な引張り応力および緩和率を有するポリエチレン組成物からなる微多孔膜を用いることで、耐破膜性と高温での低収縮性を兼ね備えたセパレータを提供することにある。

【解決手段】 140℃での引張最大応力が0.1～0.3MPaで、緩和率（200%伸長時の応力／最大応力）が50～80%、破断伸度が500～10000%のポリエチレン組成物からなる微多孔膜。

【選択図】 選択図なし

特願 2003-366601

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 8月20日

新規登録

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

旭化成ケミカルズ株式会社